

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EE05/000003

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EE  
Number: P200400060  
Filing date: 25 February 2004 (25.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



EE/05/3

EESTI VABARIIK

PATENDIAMET  
The Estonian Patent Office

# TÕEND Certificate

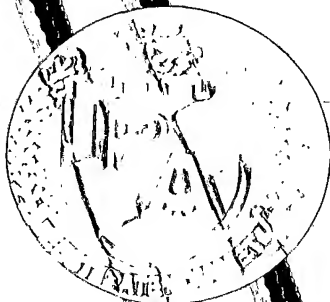
Taotluse nr  
Application No 200400060 -

Käesolevaga tõendatakse, et lisatud ärakiri on Patendiametile esitatud taotluse algdokumentide tõene ärakiri.

This is to certify that the copy annexed hereto is a true copy from the documents of application as originally filed with the Estonian Patent Office.

Tallinn 03. 03. 2005

Osakonnajuhataja  
Head of Department



Patendiamet tõendab, et  
The Estonian Patent Office certifies that

**NBD Technologies OÜ**

esitas patenditaotluse nr  
filed a patent application No

**P200400060**

leiutisele  
entitled

**Meetod ja seade karboksüülhapete estrite pidevaprotsessiliseks transesterifikatsiooniks  
superkriitilises monovalentses alkoholis**

Patendiametile  
with the Estonian Patent Office on

**25.02.2004**

Ingrid Tammemäe  
Tallinn, 03.03.2005

## Meetod ja seade karboksüülhapete estrite pidevaprotsessiliseks transesterifikatsiooniks superkriitilises monovalentses alkoholis

### TEHNIKAVALDKOND

5 Käesolev leiutis kuulub tööstuslike pidevaprotsessiliste karboksüülhapete transesterifikatsiooni meetodite valdkonda superkriitilises monovalentses alkoholis.

### TEHNIKA TASE

10 Tuntud on mitmeid erinevaid karboksüülhapete transesterifikatsiooni meetodeid nii patendidokumentidest kui ka teadusartiklitest. Enamikes seda tüüpi kirjeldatud reaktsioonides on kasutatud erinevaid katalüsaatoreid, millena on kasutatud peamiselt aluseid (*Schwab, A. W., Bagby, M. O. & Freedman, B. Diiselkütuse valmistamine ja omadused taimeõlidest. Fuel, 1987, 66, 1372 – 1378*), harvemini ka happeid, sooli või ensüüme.

15 Katalüsaatorit kasutavad reaktsioonid on tavaliselt nõudlikud lähteainete kvaliteedi ja puhtuse suhtes, kuna lähteainetes võivad sisalduda lisandeid, mis võivad kahjustada katalüsaatorit. Suuremal või vähemal määral võivad toimuda kõrvalreaktsioonid nagu estrite hüdroolüüs, seebistumine vms. Lisaks ei pruugi antud reaktsioonid alati täielikult lõpuni minna, mistõttu osa lähteestrist jääb muutumatuks. Kõrvalreaktsioonide saadused või reageerimata jäänud lähteestrid  
20 võivad oluliselt raskendada reaktsioonisaaduste eraldamist ja puhastamist.

Tuntud on ka karboksüülhapete transesterifikatsiooni meetodeid superkriitilises keskkonnas. Näiteks Ameerika Ühendriikide patendidokumendis US 6187939 on kirjeldatud rasvhapete estrite ja kütuse saamise meetodit rasvhapete esteritest.

25 Tuntud lahendustest pole teada pidevaprotsessilisi karboksüülhapete estrite transesterifikatsiooni meetodeid superkriitilises monovalentses alkoholis, mis oleksid sobilikud tööstuslikuks kasutamiseks. Pidevaprotsessiliste transesterifikatsiooni reaktsioone on kirjeldatud näiteks *Noureddini, H., Harkey, D. & Medikonduru, V. A. artiklis Pidevaprotsess taimeõlide konversiooniks rasvhapete metüülestriteks. J. Am. Chem. Soc., 1998, 75, 1775 – 1783.*

Ameerika Ühendriikide patendidokumendis US 6262294 on kirjeldatud pidevaprotsessilist meetodit divalentsete aromaatsete karboksüülhapete estrite saamiseks reaktsioonil aromaatsete polüestrite ja superkriitilise alkoholiga. Tegemist on pidevaprotsessilise reaktsiooniga, kus kirjeldatakse divalentsete

5 aromaatsete karboksüülhapete estrite saamismeetodit.

Tuntud lahendustest lähimateks käesolevale leiutisele võib pidada Euroopa patendidokumente EP 0985654 ja EP 1298192, milles on kirjeldatud rasvhapete transesterifikatsiooni meetodeid superkriitilises alkoholis, eesmärgiga saada kütuse või kütuse lisandina kasutamiseks sobivaid ühendeid.

- 10 Euroopa patendidokumendis EP 0985654 kirjeldatakse meetodit rasvhapete estrite valmistamiseks ja kütust, mis sisaldab rasvhapete estreid. Antud meetodi kohaselt vähemalt üks reaktsioonis osalevatest rasvhapetest, õlidest ja alkoholist on superkriitilises olekus või on alkohol superkriitilises olekus. Reaktsioonikeskkonna rõhk ei ületa 25MPa. Alkohol vastab valemile  $R-OH$ , kus  $R$
- 15 on hüdrokarbüül rühm, millel on 1 kuni 10 süsiniku aatomit või hüdrokarbüüloksüülrühm asendatud hüdrokarbüülrühmaga, millel on 2 kuni 10 süsiniku aatomit kokku, või metüülrühm või etüülrühm. Lähteainetena kasutatakse reaktsioonis osalevatest ainetest erinevaid rasvasid, õlisid ja nende jääke. Saaduseks on kütus, diiselkütus, määrdeõli, või kütuselisand, mis sisaldab antud
- 20 meetodil valmistatud rasvhappe estrit.

Euroopa patendidokumendis EP 1298192 kirjeldatakse meetodit ja seadet rasvhapete estrite valmistamiseks. Antud meetodi kohases reaktsioonis rasvade ja õlidega osalev monohüdriidne alkohol on superkriitilises olekus. Reaktsioonisegu sisaldab mitte reageerinuid aineid ja/või vahesaadusi, mis on reaktoris ringluses.

- 25 Rasvhapete estrite eemaldamine reaktsiooni segust. Monohüdriidne alkohol vastab üldvalemile  $R-OH$ , kus  $R$  on hüdrokarbüül rühm, millel on 1 kuni 10 süsiniku aatomit või hüdrokarbüüloksüülrühm asendatud hüdrokarbüülrühmaga, millel on 2 kuni 10 süsiniku aatomit kokku, või metüülrühm või etüülrühm - seadmel on mehhanism reageerimata ainete ja/või vaheühendite
- 30 taaskasutamiseks reaktoris - seadmel on rasvhappe estrite eraldusvahendid reaktsiooni segust.

Selliste lahenduste korral pole reaktsiooni saaduste kvaliteet ja saagis aga piisavalt hea, lisaks omavad reageerimata lähteaineid ja vahesaadusi. Kuumutamiseks kasutatakse elektrit, mis pole piisavalt efektiivne.

#### LEIUTISE OLEMUS

- 5 Käesoleva leiutise eesmärgiks on välja pakkuda tuntud lahendustest erinev pidevaprotsessiline tööstuslikuks kasutamiseks sobiv karboksüülhapete estrite transesterifikatsiooni seade ja vastav meetod, mis oleks lihtsalt kasutatav suurte mahtude juures ning vaba eeltoodud puudustest.

- 10 Käesolevale leiutisele vastava meetodi olemus seisneb uute karboksüülhapete (sh rasvhapete) estrite saamises pideva protsessina superkriitilises monovalentses alkoholis lähtudes looduslikest või sünteetilisest karboksüülhapete estritest, milleks on näiteks rasvad ja rasvõlid, mis on mitmesuguste rasvhapete ja glütserooli estrid.

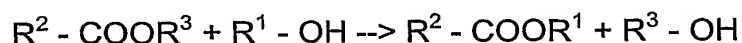
- 15 Leiutisele vastava eesmärgi teostamiseks kasutatakse seadet, mis sisaldab alkoholi ja karboksüülhappe estri sisendeid, dosaatorit, soojusvahetit, transesterifikatsiooniseadet, kuumade reaktsioonisaaduste toru paisupaaki, paisupaaki, kuumade reaktsioonisaaduste toru soojusvahetisse, alkoholi liia tagasivoolu, jahtunud reaktsioonisaaduste toru separaatorisse, separaatorit, protsessi tulemusena saadud uue estri ja uue alkoholi väljundideid.

- 20 Transesterifikatsiooniseade sisaldab pumpa, soojusallikat, reaktorit, mis on näiteks torukujuline ja väljalaske klappi. Transesterifikatsiooni reaktsioon viiakse läbi torukujulises reaktoris, milles on tagatud reaktsiooni toimumiseks vajalikud tingimused. Reaktsiooni toimumise seisukohast on tähtis, et ühe lähteaine komponendina reaktori sisendist saadav alkohol läheks reaktoris jões üle
- 25 superkriitilisse olekusse.

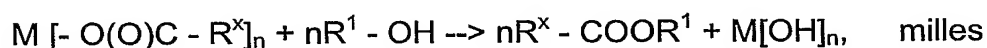
Reaktoris toimuv transesterifikatsiooni protsessis muutuvad tooraineteks olevad karboksüülhapete estrid uuteks estriteks ja vabaneb estri molekulis olnud alkohol.

Transesterifikatsiooni reaktsioonid on üldiseks nimetuseks orgaaniliste reaktsioonide grupile, mille käigus estri molekulis olevad alkoksü rühmad

vahetatakse teiste alkoholide alkoksü rühmade vastu. Käesoleva leiutisele vastavate reaktsioonide korral on tegemist tasakaalureaktsioonidega, mis kulgevad vastavalt transesterifikatsiooni üldreaktsiooni võrrandile



5 järgnevalt:



10  $R^1$  tähistab alifaatset süsivesinikradikaali, kus on 1 – 10 süsinikuaatomit.  $R^2$ ,  $R^3$  ja  $R^x$  tähistavad alifaatseid süsivesinikradikaale, milles on 2 – 30 süsinikuaatomit.  $n$  on arv vahemikus 1 – 6.  $M$  tähistab alifaatset või alitsüklilist multivalentset radikaali, mis sisaldab 0 kuni 6- $n$  (6 miinus  $n$ ) OH rühma.

15 Lähteainetena kasutatavad karboksüülhapete estrid võivad olla nii looduslikud kui ka sünteetilised või nende segud. Karboksüülhapete looduslikeks estriteks võivad olla taimeõlid ja loomsed rasvad või mingid muud loodusliku päritoluga ühendid. Sünteetilisteks estriteks võivad olla erinevad keemiatööstuse saadused, mis sisaldavad vähemalt ühte estersidemega seotud alifaatse karboksüülhappe jääke. Sellisteks looduslikeks karboksüülhapete estriteks on näiteks rapsiõli, päevalilleõli, sojaoaõli, palmiõli, searasv, loomarasv, kalarasv jms. Lähteainetena kasutatavates

20 karboksüülhapete estrites võib lisanditena sisalduda vabu karboksüülhappeid, alkohole, vitamiine, steroide, värvaineid, kergeid ja raskeid naftasaadusi jms.

Transesterifikatsiooni protsessis kasutatav alkohol vastab üldvalemile  $R-OH$ , kus  $R$  tähistab suvalist alifaatset süsivesinikuradikaali. Näiteks rahuldavad seda tingimust metanool, etanool, propanool, butanool ja nende kõikvõimalikud

25 isomeerid (struktuursed ja optilised). Aine on superkriitilises olekus, kui on ületatud antud aine kriitiline temperatuur ja kriitiline rõhk.

Järgnevalt on tabelis 1 ära toodud reaktsioonis kasutatavate meetodile vastavate alkoholide kriitilised temperatuurid ( $T_{\text{kriitiline}}$ ) ja rõhud ( $P_{\text{kriitiline}}$ ).

Tabel 1

	$T_{\text{kriitiline}} [^{\circ}\text{C}]$	$P_{\text{kriitiline}} [\text{MPa}]$
Metanool	239.45	8.1
Etanool	240.75	6.15
n-Propanool	263.65	5.18
i-Propanool	235.15	4.76
n-Butanool	289.95	4.42
2-Butanool	290	4.18
i-Butanool	275	4.3
Tert-Butanool	233	3.97
n-Pentanool	315	3.91
n-Heksanool	338.25	3.51
Glütserool	452.85	6.68

Superkriitilises olekus aine omadused erinevad oluliselt normaalingimustel oleva aine omadustest mitmete näitajate poolest. Superkriitilises olekus aine viskoossus on lähedane gaasi ja tihedus vedeliku omale. Soojusjuhtivuse ja difusioonivõime näitajad jäävad vedela ja gaasilise oleku vastavate näitajate vahele. Superkriitilises olekus aine või selles lahustatud aine reaktsioonivõime on suurem, kui gaasilises või vedelas olekus.

Karboksüülhapete estrite transesterifikatsiooni reaktsioon toimub käesolevale leiutisele vastavalt pideva protsessina torukujulises reaktoris. Kogu reaktori tööaja vältel peavad selles olema täidetud reaktsiooni edukaks toimumiseks vajalikud tingimused – keskkonna rõhk, temperatuur, reaktantide molaarne vahekord ja aeg, mille jooksul peavad reaktandid antud keskkonnas viibima.



Käesoleva leiutise mõistes on transesterifikatsiooniseadme olulisimaks osaks torukujuline reaktor, milles on võimalik luua ja hoida vajalikud tingimused karboksüülhapete estrite pidevaprotsessiliseks transesterifitseerimiseks superkriitiliseks monovalentses alkoholis. Peale reaktori on

5 transesterifikatsiooniseadme olulisemateks osadeks veel pump, soojusallikas ja väljalaskeklapp.

Pump tagab reaktori töösurve ja reaktantide pideva pealevoolu. Pumba väljundsurve peab olema 1 – 5 % suurem, kui väljalaske klapi avanemiseks vajalik miinimum. Pumba väljundvõimsus minutis sõltub reaktori toru mahust, reaktsiooni

10 läbiviimiseks ettenähtud ajast ja reaktantide kuumutamise kiirusest. Pumba väljundvõimsuse arvutamiseks kasutatakse näiteks valemit 1:

$$P=V / (V_r + V_k),$$

kus P on pumba väljundvõimsus,

V on reaktori toru maht,

15  $V_r$  on reaktsiooni kiirus,

$V_k$  on kuumutamise kiirus.

Temperatuuril 350 °C ja rohkem ning molaarse vahekorra 1/15 puhul, on pumba väljundvõimsus minutis mitte rohkem, kui 1/2 reaktori mahust. Näiteks 40 liitrise mahuga reaktori puhul ei tohi pumba võimsus ületada 20 l/min.

20 Reaktori põhiosa moodustab kuuma ja rõhukindlast materjalist valmistatud toru, mis kannatab reaktsiooni edukaks toimumiseks ettenähtud temperatuuri ja selleks vajaliku rõhu vähemalt 1,7 kordselt. Reaktori konstruktsioon on selline, et oleks tagatud reaktantide kindel viibimine reaktsiooni toimumiseks minimaalse aja vältel ja nende edasiliikumine. Üheks võimaluseks tagada kindel reaktoris viibimise aeg

25 ja reaktantide liikumine on kasutada toru, millel on sobiv pikkuse ja läbimõõdu suhe. Toru pikkus on sellisel juhul eelistatult läbimõõdust vähemalt 5 korda suurem. Sõltuvalt vajadusest võib toru olla ka näiteks rullis või kandiline vms. Teiseks võimaluseks on täita sobiv silinder kärjetaoliselt voolusuunaliste

vaheseintega. Sellisel juhul pole toru pikkuse ja läbimõõdusuhe kindlalt määratletud.

Reaktori sisendisse antav reaktantide segu kuumutatakse toru esimeses kolmandikus ettenähtud temperatuurini. Reaktori väljund on suletud klapiga, mis tagab selles reaktsiooni toimumiseks vajaliku rõhu püsimise nõutud tasemel. Klapi avanemisrõhk on võrdne reaktsiooni toimumiseks ettenähtuga ja on pumba väljundrõhust vastavalt 1 – 5 % väiksem.

Reaktori toru võib sõltuvalt vajadusest kuumutada seest või väljast. Soojusallikana kasutatakse vastavalt käesolevale leiutisele näiteks mikrolaineid, elektrit, gaasi vms. Eelistatult kasutatakse kuumutamiseks mikrolaineid, mis on efektiivseim kuumutamise võimalus.

#### TEOSTUSNÄIDE

Järgnevalt kirjeldatakse leiutisele vastavat meetodit ja seadet viidetega juurdelisatud seadme plokk skeemile.

Joonisel kujutatud seade sisaldab alkoholi sisendit 1, karboksüülhappe estri sisendit 2, dosaatorit 3, soojusvahetit 4, transesterifikatsiooniseadet 5, kuumade reaktsioonisaaduste toru paisupaaki 6, paisupaaki 7, kuumade reaktsioonisaaduste toru soojusvahetisse 8, alkoholi liia tagasivoolu toru 9, jahtunud reaktsioonisaaduste toru separaatorisse 10, separaatorit 11, protsessi tulemusena saadud uue estri ja uue alkoholi väljundideid 12 ja 13.

Transesterifikatsiooniseade 5 sisaldab pumpa 14, soojusallikat 15, torukujulist reaktorit transesterifikatsiooni reaktsiooni läbi viimiseks 16, väljalaske klappi 17.

Sisendist 1 saadav alkohol ja sisendist 2 saadav karboksüülhappe ester segatakse sobivas vahekorras kokku dosaatoris 3. Minimaalne esteri ja alkohol vahekord on 2/1, kus on kaks massiosa estrit ja 1 massiosa alkoholi, eelistatud vahekord on 1/3.

Kui lähteesteri molekulkaal on suurem kui 400 sobib esteri/alkoholi vahekorra arvutamiseks võrrand  $(\text{lähteesteri molekulmass}) / (\text{estersidemete arv estri molekulis} * 5 * \text{alkoholi molekulmass}) = \text{lähteesteri mass/alkoholi mass}$ .

5 Lähteaineteks olevate alkoholi ja karboksüülhapete estrite molaarne vahekord on selline, et 1 esteri molekulis oleva estersideme kohta tuleb vähemalt 2 alkoholi molekuli. Eelistatud molaarne vahekord on 1/5, veel eelistatumalt 1/15.

10 Dosaatorist 3 liigub alkoholi ja karboksüülhappe estri segu soojusvahetisse 4, kus toimub selle eelsoojendamine. Eelsoojendatud segu liigu soojusvahetist 4 transesterifikatsiooniseadme 5 pumpa 14, kus tõstetakse nende rõhk etteantud tasemele ja suunatakse soojusallikasse 15.

15 Reaktsioonikeskkonna rõhk peab olema 0,5 MPa võrra suurem kasutatava alkoholi kriitilisest rõhust ja ei tohi jääda alla 25 MPa. Reaktsioon kiiruse ja saagikuse huvides hoitakse rõhku eelistatult üle 35 MPa. Peale reaktori 16 vastupidavuse ülemist piiri rõhule ei ole.

20 Soojusallikas 15 tõstetakse lähteainete temperatuur vajaliku tasemeni, mille järel liigub segu edasi reaktoris 16, milles viibib ettemääratud aja. Reaktsiooni toimumiseks minimaalselt vajalik on 1,5 – 60 minuti vahemikus. Eelistatult jääb see 2 – 4 minuti vahele. Vastavalt molaarsetele vahekordadele on 1/5 molaarse vahekorra puhul on reaktsiooni segu reaktoris viibimise aeg kuni 8 minutit, 1/15 molaarse vahekorra puhul on reaktsiooni segu reaktoris viibimise aeg kuni 2 minutit.

25 Reaktsioonikiirus on sõltuv lähteainetena kasutatavate karboksüülhapete estrite ja alkoholi koostisest, keskkonna temperatuurist ja rõhust. Tavaliselt keskkonna temperatuuri või rõhu tõus tõstavad reaktsiooni kiirust.

Kuna soojusallikas 15 ja reaktor 16 moodustavad osa transesterifikatsiooniseadmest 5, siis temperatuuri tõus toimub samaaegselt reaktsiooni segu edasiliikumisel. Temperatuur ületab protsessis kasutatava alkoholi kriitilise temperatuuri ja on vähemalt 300 °C. Reaktsioonikeskkonna temperatuurile ei ole

seatud otsest ülemist piiri, kuid eelistatult ei ületa see 450 °C, kuna kõrgematel temperatuuridel hakkavad vähemal või rohkemal määral toimuma pürolüüsi reaktsioonid, mis vähendavad reaktsiooni saaduste kvaliteeti ja saagist. Reaktsioonikeskkonna eelistatud temperatuur jääb vahemiku 350 °C – 450 °C.

5

Peale ettemääratud aja möödumist väljuvad reaktsiooni saadused väljalaske klapist 17 ja liiguvad toru 6 kaudu paisupaaki 7, milles toimub rõhulangus rõhuni 0,1 – 1 MPa. Paisupaagist 7 liiguvad kuumad reaktsioonisaadused mööda toru 8 soojusvahetisse 4. Mööda toru 9 juhitakse rõhulanguse tõttu paisupaagis 7 gaasilisena eraldunud alkohol protsessi algusse tagasi. Soojusvahetist 4 liiguvad reaktsioonisaadused toru 10 kaudu separaatorisse 11, kus eraldatakse uued estrid ja uus alkohol, mis väljuvad vastavalt väljunditest 12 ja 13.

## 15 Näide 1

Metanooli ja rapsiõli kasutamisel lähteainetena viiakse leiutisele vastava meetodi kohaselt alkohol superkriitilisse olekusse, kus metanooli temperatuur on vähemalt 239.45 °C ja rõhk 8.084 MPa. Selleks võetakse 1 molekuli rapsiõli kohta vähemalt 15 molekuli alkoholi. Eelistatud teostuses võetakse 1 molekuli rapsiõli kohta vähemalt 45 molekuli alkoholi. Temperatuuril 350 °C ja rõhul 45 MPa on reaktsiooniaeg alla 2 minuti.

Metanool (98 %) ja rapsiõli segatakse vahekorras 1 massiosa õli kohta 3 massiosa metanooli, mille järel saadud segu temperatuur tõstetakse 350 °C ja rõhk 45 MPa ning lastakse neil tingimustel voolata läbi 3 liitrise mahuga reaktori, kiirusega 1,5 l/min. Reaktorist väljuv segu koosneb rapsiõli metüülestrist, glütseroolist ja reageerimata metanoolist.

## Näide 2

- Etanool (95 %) ja rapsiõli segatakse vahekorras 1 massiosa õli kohta 4 massiosa etanooli, mille järel saadud segu temperatuur tõstetakse 350 °C ja rõhk 45 MPa ning lastakse neil tingimustel voolata läbi 3 liitrise mahuga reaktori, kiirusega 1,5 l/min. Reaktorist väljuv segu koosneb rapsiõli etüülestrist, glütseroolist ja reageerimata etanoolist.

## Näide 3

- 10 Etaandiooldibutüraat ja metanool segatakse metanooliga massivahekorras 1/3. Saadud segu kuumutatakse 350 °C ja rõhk tõstetakse 45 MPa ja juhitakse läbi 3 liitrise mahuga reaktori kiirusega 1,5 l/min. Reaktorist väljuv segu koosneb metüülbutüraadist, etaandioolist ja reageerimata metanoolist.

15

Vastava ala spetsialistile on selge, et antud leiutise kohase seadme ja meetodi võimalused ei piirdu ainult teostusnäitele lisatud lähteainete näidetega.

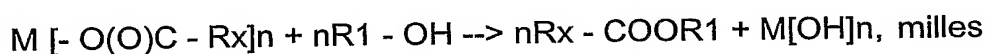
## Patendinõudlus

1. Meetod karboksüülhapete estrite pidevaprotsessiliseks transesterifikatsiooniks superkriitilises monovalentses alkoholis, mis vastab üldvalemile  $R-OH$ , kus R tähistab suvalist alifaatset süsivesinikuradikaali, kus on 1 - 10 süsinikuaatomit ja mis on tööstuslikult kasutatav ning mille lähteainetena kasutatakse looduslikke, sünteetilisi karboksüülhapete estriteid või nende segusid, milleks on näiteks rasvad ja rasvõlid, mis on mitmesuguste rasvhapete ja glütserooli estrid, mis erineb selle poolest, et
  - sisendist (1) saadav alkohol ja sisendist (2) saadav karboksüülhappe ester segatakse dosaatoris (3) kokku, et molaarses vahekorras on ühe esteri molekulis oleva estersideme kohta vähemalt kaks alkoholi molekuli, ja et esteri ning alkoholi massiühiku vahekord on vähemalt 2/1,
  - dosaatorist (3) viiakse alkoholi ja karboksüülhappe estri segu eelsoojendamiseks soojusvahetisse (4),
  - 15 - eelsoojendatud segu juhitakse soojusvahetist (4) transesterifikatsiooniseadme (5) pumpa (14), kus tõstetakse segu reaktsioonikeskkonna rõhk vähemalt rõhuni 25 MPa, kusjuures reaktsioonikeskkonna rõhk on 0,5 MPa võrra suurem kasutatava alkoholi kriitilisest rõhust,
  - seejärel suunatakse segu soojusallikasse (15), kus tõstetakse reaktsioonikeskkonna temperatuur vähemalt 300 °C-ni, kusjuures reaktsioonikeskkonna temperatuur ületab protsessis kasutatava alkoholi kriitilise temperatuuri,
  - 20 - segu juhitakse edasi torukujulisse reaktorisse (16),
  - peale reaktsiooniaja möödumist juhitakse reaktsiooni saadused väljalaske klapi (17) ja toru (6) kaudu paisupaaki (7), milles langetatakse rõhk rõhuni 0,1 - 3 MPa,
  - 25 - paisupaagist (7) viiakse kuumad reaktsioonisaadused mööda toru (8) soojusvahetisse (4),

- seejärel mööda toru (9) juhitakse paisupaagis (7) gaasilisena eraldunud alkohol protsessi algusse tagasi,

5 - soojusvahetist (4) viiakse reaktsioonisaadused toru (10) kaudu separaatorisse (11), kus eraldatakse uued estrid ja uus alkohol, mis väljuvad vastavatest väljunditest (12) ja (13).

2. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et transesterifikatsiooni reaktsioon viiakse läbi vastavalt võrrandile:



10  $R_2, R_3$  ja  $R_x$  tähistavad alifaatseid süsivesinikradikaale, milles on 2 - 30 süsinikuaatomit,  $n$  on arv vahemikus 1 - 6,  $M$  tähistab alifaatset või alitsüklilist multivalentset radikaali, mis sisaldab 0 kuni 6- $n$  (6 miinus  $n$ ) OH rühma.

3. Meetod vastavalt punktile 1 ja 2, mis **erineb** selle poolest, et eelistatult on ühe lähteaine molekulis sisalduva estersideme kohta viis alkoholi molekuli.

15 4. Meetod vastavalt punktile 1 ja 2, mis **erineb** selle poolest, et eelistatult on ester ja alkoholi massiühiku vahekord 1/3.

5. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et eelistatult hoitakse reaktsioonikeskkonna rõhku üle 35 MPa.

6. Meetod vastavalt punktile 1, mis **erineb** selle poolest, et eelistatud reaktsioonikeskkonna temperatuur on vahemikus 350 °C - 450 °C.

20 7. Meetod vastavalt punktile 3, mis **erineb** selle poolest, et veel eelistatumalt on ühe lähteaine molekulis sisalduva estersideme kohta viisteist alkoholi molekuli.

8. Meetod vastavalt punktile 2 ja 6, mis **erineb** selle poolest, et kuumutamiseks kasutatakse mikrolaineid.

25 9. Seade karboksüülhapete estrite pidevaprotsessiliseks transesterifikatsiooniks superkriitilises monovalentses alkoholis, mis oleks tööstuslikult kasutatav ja mis sisaldab alkoholi sisendit (1), karboksüülhappe estri sisendit (2), dosaatorit (3), soojusvahetist (4), transesterifikatsiooniseadet (5), kuumade reaktsioonisaaduste

- toru paisupaaki (6), paisupaaki (7), kuumade reaktsioonisaaduste toru soojusvahetisse (8), alkoholi liia tagasivoolu toru (9), jahtunud reaktsioonisaaduste toru separaatorisse (10), separaatorit (11), protsessi tulemusena saadud uue estri ja uue alkoholi väljundideid (12 ja 13), mis **erineb** selle poolest, et
- 5 transesterifikatsiooniseade (5) sisaldab pumba (14), soojusallikat (15), torukujulist reaktorit (16) ja väljalaske klappi (17) ja et torukujuline reaktor (16) on suletud väljalaske klappiga (17), pumba (14) väljundsurve on 1 - 5 % suurem, kui väljalaske klapi (17) avanemiseks vajalik miinimum, torukujuline reaktor (16) kannatab reaktsiooni toimumiseks ettenähtud temperatuuri ja selleks vajaliku rõhu vähemalt
- 10 1,7 kordselt, väljalaske klapi (17) avanemisrõhk on võrdne reaktsiooni toimumiseks ettenähtuga ja on pumba (14) väljundrõhust 1 - 5 % väiksem.

10. Seade vastavalt punktile 8, mis **erineb** selle poolest, et torukujulise reaktori (16) pikkus on eelistatult vähemalt 5 korda suurem läbimõõdust.



**Lühikokkuvõte**

Meetod karboksüülhapete estrite pidevaprotsessiliseks transesterifikatsiooniks superkriitilises monovalentses alkoholis, mis vastab üldvalemile  $R-OH$ , kus  $R$  tähistab suvalist alifaatset süsivesinikuradikaali, kus on 1 – 10 süsinikuaatomit ja mis on tööstuslikult kasutatav ning mille lähteainetena kasutatakse looduslikke, sünteetilisi karboksüülhapete estriteid või nende segusid, milleks on näiteks rasvad ja rasvõlid, mis on mitmesuguste rasvhapete ja glütserooli estrid. Seade karboksüülhapete estrite pidevaprotsessiliseks transesterifikatsiooniks superkriitilises monovalentses alkoholis, mis sisaldab alkoholi sisendit (1), karboksüülhappe estri sisendit (2), dosaatorit (3), soojusvahetit (4), transesterifikatsiooniseadet (5), kuumade reaktsioonisaaduste toru paisupaaki (6), paisupaaki (7), kuumade reaktsioonisaaduste toru soojusvahetisse (8), alkoholi liia tagasivoolu toru (9), jahtunud reaktsioonisaaduste toru separaatorisse (10), separaatorit (11), protsessi tulemusena saadud uue estri ja uue alkoholi väljundideid (12 ja 13).

**Abstract**

A method for continuous process of transesterification of carboxylic acid esters in supercritical monovalent alcohol, wherein, accordingly formula  $R-OH$ ,  $R$  is discretionary aliphatic hydrocarbon radical having 1 - 10 carbon atoms and in which as initial substance are used synthetic carboxylic acid esters or their compositions, for example fats and oils, which are esters of different fatty acids and glycerols. A device for continuous process of transesterification of carboxylic acid esters in supercritical monovalent alcohol, which comprises alcohol inlet (1), carboxylic acid ester inlet (2), batcher (3), heat-exchanger (4), transesterification device (5), tube of hot reaction yild to conservator (6), conservator (7), tube of hot reaction yild to heat-exchanger (8), reverse current tube of excess of alcohol (9), tube of cooled reaction yild to dividing box (10), dividing box (11), outlets of new ester and new alcohol (12 and 13).

1 / 1

